《液态乳和乳粉中8种拟除虫菊酯类农药的残留量的测定 气相色谱-串联质谱法》

编制说明(征求意见稿)

一、工作简况

1. 任务来源

2018年5月23日，《国务院办公厅关于推进奶业振兴保障乳品质量安全的意见》由国务院常务会议审议通过，意见对奶源地建设、乳品加工流通、乳品质量安全监管及消费者引导等做出了全面部署。2020年国家市场监督管理总局立项科技项目《基于乳及乳制品质量安全农兽药多残留检验检测技术开发与研究》（项目编号：2020MK139），项目自2020年12月开始实施，目的为解决我国乳及乳制品的农兽药残留检测标准缺失，解决行业产品质量控制共性难题，满足市场与人民大众需求，本次申请的团体标准《液态乳和乳粉中8种拟除虫菊酯类农药的残留量的测定 气相色谱-串联质谱法》为该总局项目的研究成果之一。

2. 起草单位、协作单位

起草单位：南京市产品质量监督检验院（南京市质量发展与先进技术应用研究院）。

协作单位：内蒙古蒙牛乳业(集团)股份有限公司。

3. 主要起草人

邬新兵、胡飞杰、顾慧丹、季凯、王飞轩。

二、制定（修订）标准的必要性和意义

1. 标准化对象的特征

本标准应用一种新型固相萃取材料（EMR-Lipid增强型脂质去除产品）于液态乳和乳粉样品的前处理过程中，利用气相色谱-质谱/质谱快速、高效的定量分析多种农药残留量。

2. 标准化对象的基本情况

乳制品含有丰富的营养物质，是优质蛋白质的主要来源；乳制品中钙最容易被人体吸收，对骨质疏松具有良好的防治作用；国家卫健委在《中国居民膳食指南》建议居民每日饮用300mL的液态奶或同等量的营养物质的其他乳制品。据中国乳制品工业协会统计，2021年，全行业乳制品产量高达3031.66万吨，其中液体乳产量2842.98

万吨，乳粉产量 97.94 万吨。因此，保证乳品的质量安全，让人们吃的放心十分重要。

动物牛羊等通过食用饲料、牧草、水源等，消化吸收最后才会产生乳。而饲料、牧草等可能会因存在农药残留、而水源可能存在农药污染等，牛羊在生长过程中会使用兽药等，通过不断富集，这些农兽药残留是影响乳的质量安全的重要因素。

拟除虫菊酯类农药是一类广谱性杀虫剂，具有速效、高效等特点，被广泛用于农作物；环境及农作物中拟除虫菊酯类农药残留日趋严重；拟除虫菊酯类农药历年来都是监抽的重点参数，据不完全统计，近五年有近 200 批次食用农产品检测出拟除虫菊酯类农药残留等超标。因此，拟除虫菊酯类农药的残留值得重点关注。

液态乳和乳粉是乳及乳制品的重要组成部分。液态乳及乳粉通常具有复杂的化学成分，因此开发简单高效的前处理方法用于液态乳和乳粉中的拟除虫菊酯类农药的检测具有重要意义。

3. 目前存在的问题有哪些

与常规动物源食品基质不同，液态乳和乳粉中含有丰富的蛋白质及脂肪，基质极性较大且含有较难净化的脂类物质，对样品前处理的要求也较高。简单的样品前处理过程无法充分去除脂质，而脂质共萃取物将与目标物一起保留到样品萃取物中，从而导致色谱峰异常，数据精密度和准确度下降，影响目标物质的数据分析质量。脂质的存在不仅会干扰目标物分析，亦会缩短色谱柱的使用寿命，增加仪器的损耗等维护需求。已有的液态乳和乳粉样品前处理方法包括传统的溶剂萃取结合固相萃取等多项技术，费时费力，对环境不友好等。因此，开发一种快速简便的液态乳和乳粉中农药多残留的方法至关重要。

4. 上级标准的有关情况，尤其是由于没有标准引发的相关问题，如果国内尚无相关标准也可简要介绍国内外的情况

目前现有现行标准中能检测乳及乳制品中拟除虫菊酯类的标准主要有两个，即 GB/T 23210-2008《牛奶和奶粉中 511 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法》和 GB 23200.85-2016《乳及乳制品中多种拟除虫菊酯农药残留量的测定气相色谱-质谱法》。这两个标准虽然可以用来检测液态乳和乳粉中的拟除虫菊酯类农药，但存在前处理过程复杂、涉及大体积溶剂提取环境不友好等问题。存在检出限或者定量限浓度较高，导致定量限和最大残留限量值一致等灵敏度较低的问题，如 GB 23200.85-2016 中氟氯氰菊酯和甲氰菊酯的定量限为 0.01mg/kg，但 GB 2763-2021《食

品安全国家标准 食品中农药残留最大残留量》中规定氟氯氰菊酯和甲氰菊酯的最大残留限量为 0.01mg/kg。关于 GB/T 23210-2008、GB 23200.85-2016 和本申请的团标的对比如下表 1 所示。因此，迫切需要开发一种前处理简单、环境友好、且灵敏度高的检测方法用于液态乳和乳粉中拟除虫菊酯类农药的检测。

表 1 本团体标准与 GB/T 23210-2008、GB 23200.85-2016 的前处理过程比较

对比参数		GB/T 23210-2008	GB 23200.85-2016	本团体标准
消耗溶剂量	乙腈	75 mL	19 mL	10 mL
	正己烷	15 mL	10 mL	/
	乙酸乙酯	/	1 mL	1 mL
固相萃取柱类型		ENVI-18 固相萃取柱	1）C18 固相萃取柱 2）氟罗里硅土固相萃取柱	EMR-Lipid 固相萃取柱
固相萃取		预淋洗，过柱，洗脱	预淋洗、过柱、洗脱	直接过柱
浓缩方式及次数		旋蒸 2 次+氮吹 2 次	氮吹 3 次	氮吹 1 次
预计前处理耗时		预计 3-3.5h	预计 2.5-3h	0.5~1h
检出限/定量限		检出限： 0.0042-0.025mg/kg(牛奶) 0.0208~0.0.125mg/kg(奶粉) 定量限：/	检出限：/ 定量限 0.005-0.02mg/kg（只有联苯菊酯是 0.005mg/kg）	检出限：0.002mg/kg 定量限：0.005mg/kg

5. 本标准能解决哪些问题，有什么作用和意义

本标准将应用于液态乳和乳粉中拟除虫菊酯类农药残留的检测，该方法具有快捷简便且灵敏度高的优点，可以为保障乳品的质量安全控制提供技术保障。

三、主要起草过程

主要叙述资料收集、分析调研、试验验证、综述报告、技术经济论证、预期的经济效果、草拟文本、征求意见等内容：

1. 2020 年 12 月，《基于乳及乳制品质量安全农兽药多残留检验检测技术开发与研究》（项目编号：2020MK139）正式立项。

2. 2022 年 3 月-2022 年 8 月下旬，我单位按照要求完成了《液态乳及乳粉中 8 种拟除虫菊酯类农药的残留量的测定 气相色谱-串联质谱法》的试验报告，并将标准分析方法讨论稿、试验报告和样品同时分发各验证单位，以进行标准分析方法主要技术条件和样品分析结果准确度、精密度等验证工作。

3. 2022 年 9 月上旬，我单位将各验证单位发回的数据、验证报告进行收集整理汇

总和统计计算。

4. 2022 年 9 月中旬，形成了《液态乳及乳粉中 8 种菊酯类农药的残留量的测定 气相色谱-串联质谱法》讨论稿。

5. 2022 年 9 月下旬，根据审评专家意见，进行修改和补正，形成修改稿。

四、制定（修订）标准的原则和依据与现行法律、法规标准的关系

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

五、主要条款的说明、主要技术指标、参数、试验验证的论述

1.样品前处理过程的优化

（1）乳、发酵乳和风味发酵乳等液态乳制品，称取 5 g（精确至 0.01 g）混匀的试样，置于 50 mL 离心管中，加入 10mL 乙腈溶液（5.1.1）和 1 粒陶瓷均质子，涡旋（2000r/m）2 min，加入 4g 硫酸镁（5.1.3）、1g 氯化钠（5.1.4）、1g 柠檬酸钠（5.1.5）、0.5g 柠檬酸氢二钠（5.1.6），剧烈震荡 3min 后 5000 r/min 离心 5 min。取 4mL 上清液，加入 1mL 去离子水混合均匀，过 Captiva EMR-Lipid 柱（5.4.1）净化，收集滤液于玻璃管中氮气吹干。残渣中加入 20 μ L 的环氧七氯（5 μ g/mL）内标溶液，用 1 mL 乙酸乙酯复溶，过微孔滤膜（5.4.3）至进样瓶，待测。

（2）乳粉和粉状乳制品，称取 5 g（精确至 0.01 g）混匀的试样，置于 50 mL 离心管中，加入 10mL 去离子水，涡旋 1min 混合均匀，后续处理步骤同液态乳制品的前处理过程。

2.气相色谱-质谱/质谱测定

（1）气相色谱条件

a) 色谱柱：5%苯基-甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱（柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm），或性能相当者；

b) 色谱柱温度：60℃保持 1 min，然后以 40℃/min 程序升温至 170℃，再以 10℃/min 升温至 310℃，保持 3 min；

c) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1.0 mL/min；

d) 进样口温度：280℃；

e) 进样量：1μL；

f) 进样方式：脉冲不分流；

（2）质谱条件

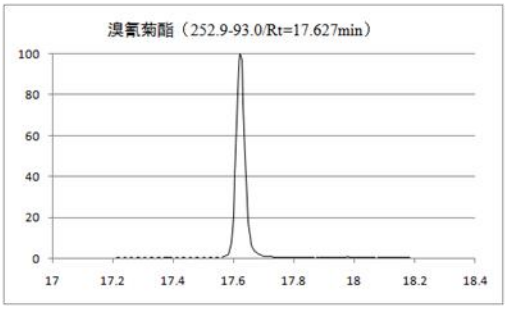
a) 电子轰击源：70eV；

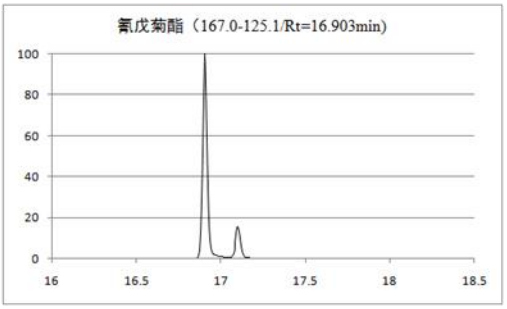
b) 离子源温度：280℃；

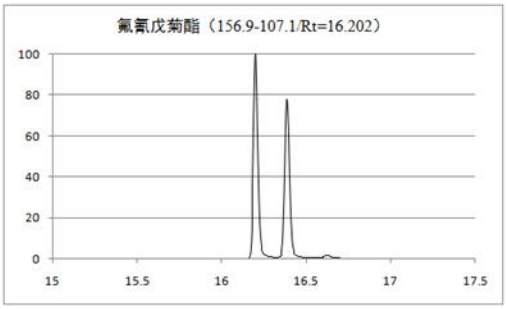
c) 传输线温度：280℃；

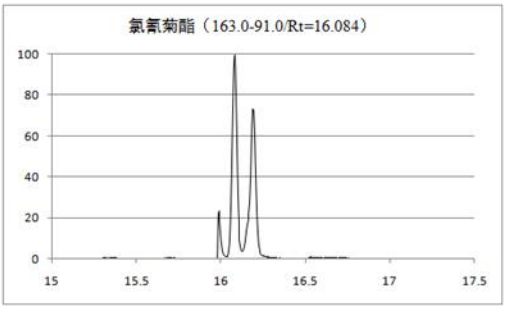
d) 溶剂延迟：3 min；

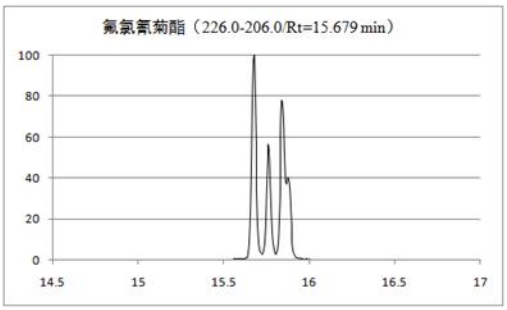
8 种拟除虫菊酯类农药标准品的色谱图如图 1 所示。

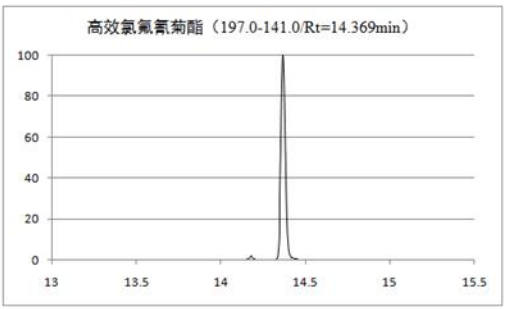


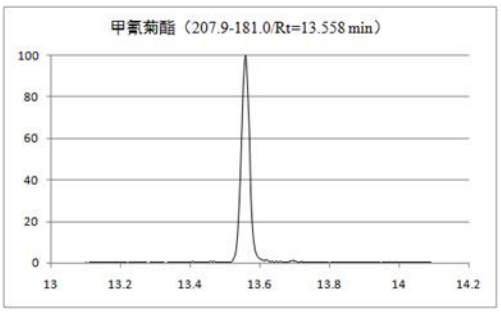


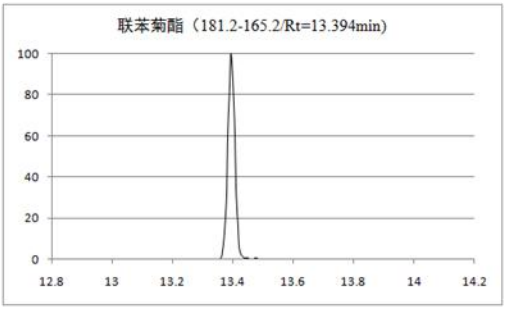


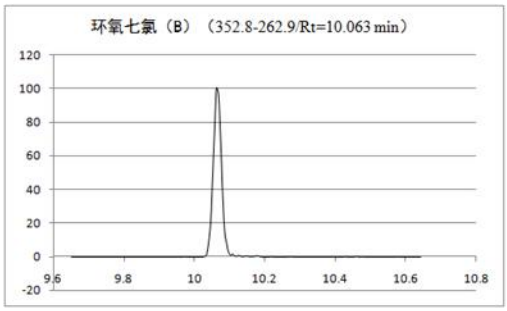












3. 方法的准确度、精密度、灵敏度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

本方法中被测组分的添加浓度在 0.005~0.1 mg/kg（称样量为 5 g）时，平均回收率均为 75.0~115.0%。

在样品中添加不同浓度的标准品，按照本方法处理后上气相色谱-串联质谱检测。以不低于3倍信噪比(S/N=3)的对应浓度作为最低检出限(LOD)，以不低于10倍信噪比（S/N=10）对应浓度作为最低定量限(LOQ)。得到本标准方法的检出限为0.002 mg/kg，检出限为0.005 mg/kg。

液态乳和乳粉中拟除虫菊酯类农药残留气相色谱-串联质谱法检测的准确度、精密度实验数据统计见表2。

表2 液态乳和乳粉中8种拟除虫菊酯类农药残留气相色谱-串联质谱法检测的准确度、精密度实验

化合物	食品基质	添加水平（mg/kg）	回收率结果（%）							
			1	2	3	4	5	6	平均回收率（%）	RSD（%）
溴氰菊酯	乳粉	0.01	78.7	75.4	74.4	83.6	80.1	83.6	79.3	3.93
		0.05	95.7	99.4	97.6	86.9	98.8	102.4	96.8	5.33
		0.10	94.3	97.6	88.9	101.6	90.6	99.3	95.4	5.00
	液态乳	0.01	71.6	74.3	82.9	78.1	83.7	78.9	78.3	4.72
		0.05	92.4	98.1	99.2	103.5	106.7	102.4	100.4	4.98
		0.10	93.7	98.6	96.4	95.7	99.1	106.7	98.4	4.53
氰戊菊酯	乳粉	0.01	70.1	78.5	76.9	80.9	93.1	79.4	79.8	7.52
		0.05	90.1	89.6	82.6	95.7	105.4	93.9	92.9	7.61
		0.10	92.5	96.1	94.5	106.5	88.1	85.9	93.9	7.26
	液态乳	0.01	71.8	75.1	74.9	84.8	72.9	86.2	77.6	6.25
		0.05	86.9	89.4	90.2	103.7	108.6	97.9	96.1	8.74
		0.10	96.4	89.4	106.2	108.1	100.2	103.1	100.6	6.89
氟氰戊菊酯	乳粉	0.01	72.5	76.9	78.4	85.9	82.4	83.9	80.0	4.98
		0.05	83.7	95.7	93.8	98.8	103.7	97.1	95.5	6.68
		0.10	93.7	96.7	92.8	99.8	100.4	105.7	98.2	4.80
	液态乳	0.01	72.1	78.9	76.9	81.2	84.6	82.3	79.3	4.44

化合物	食品基质	添加水平（mg/kg）	回收率结果（%）							
			1	2	3	4	5	6	平均回收率（%）	RSD（%）
		0.05	92.6	95.6	98.3	101.5	106.8	109.4	100.7	6.49
		0.10	95.1	90.6	96.7	106.3	109.1	101.5	99.9	7.04
氯氰菊酯	乳粉 乳粉	0.01	70.3	79.4	75.6	83.1	74.6	81.4	77.4	4.77
		0.05	90.7	89.4	87.9	82.7	95.6	105.8	92.0	7.94
		0.10	92.4	97.3	89.4	86.3	100.1	95	93.4	5.10
	液态乳	0.01	71.3	75.4	79.1	82.1	74.9	83.9	77.8	4.77
		0.05	98.1	94.2	98.1	105.5	108.3	104.1	101.4	5.39
		0.10	100.3	98.5	89.4	96.7	108.1	102.2	99.2	6.20
氟氯氰菊酯	乳粉	0.01	71.3	76.1	72.9	71	84.9	78.8	75.8	5.36
		0.05	85.6	89.7	86.5	90.1	81.2	87.3	86.7	3.24
		0.10	86.7	89.2	88.3	78.9	95.4	81.4	86.7	5.89
	液态乳	0.01	70.5	76.8	73.2	83.5	74.6	80.4	76.5	4.79
		0.05	84.5	87.6	92.3	85.6	103.9	92.6	91.1	7.12
		0.10	89.6	92.1	86.8	96.7	101.1	90.3	92.8	5.24
高效氯氟氰菊酯	乳粉	0.01	70.9	81.2	82.5	80.4	85.3	83.6	80.7	5.08
		0.05	90.1	97.8	99	108.4	102.7	106.1	100.7	6.57
		0.10	88.1	102.4	106.5	103.4	104.7	103.9	101.5	6.71

化合物	食品基质	添加水平（mg/kg）	回收率结果（%）							
			1	2	3	4	5	6	平均回收率（%）	RSD（%）
	液态乳	0.01	72.8	82.1	79.4	83.7	84.6	79.3	80.3	4.27
		0.05	90.6	96.7	95.8	104.2	106.7	101.5	99.3	5.97
		0.10	90.7	98.5	97.4	106.8	104.5	106.4	100.7	6.32
甲氰菊酯	乳粉	0.01	72.1	79.4	76.8	83.1	76.5	73.9	77.0	3.92
		0.05	90.1	95.6	94.7	107.4	103.1	108.4	99.9	7.49
		0.10	92.4	93.8	98.5	100.9	106.4	102.6	99.1	5.33
	液态乳	0.01	70.6	79.8	80.6	85.4	76.9	79.3	78.8	4.88
		0.05	89.4	92.7	98.4	105.3	103.7	102.8	98.7	6.45
		0.10	91	89.4	106.8	101.3	102.5	100.1	98.5	6.85
联苯菊酯	乳粉	0.01	86.9	89.2	91.2	93.7	99.4	84.5	90.8	5.29
		0.05	98.7	90.6	101.7	109.6	106.4	105.7	102.1	6.81
		0.10	99.4	91.7	102.5	109.4	102.3	100.9	101.0	5.72
	液态乳	0.01	86.2	84.8	85.9	98.7	88.4	92.5	89.4	5.31
		0.05	89.1	97.2	94.6	105.9	103.6	104.4	99.1	6.61
		0.10	90.3	95.3	108.8	103.4	105.4	100.3	100.6	6.82

4. 实验室间再现性验证

本单位邀请XXX根据起草单位编制的方法草案，对方法进行验证并出具验证报告。

表 3 实验室间不同样品平均添加回收率

农药名称	样品基质	低水平（%）	中水平（%）	高水平（%）
溴氰菊酯	乳粉			
	液态乳			
氰戊菊酯	乳粉			
	液态乳			
氟氰戊菊酯	乳粉			
	液态乳			
氯氰菊酯	乳粉			
	液态乳			
氟氯氰菊酯	乳粉			
	液态乳			
高效氯氟氰菊酯	乳粉			
	液态乳			
甲氰菊酯	乳粉			
	液态乳			
联苯菊酯	乳粉			
	液态乳			

注：低水平：0.005mg/kg；

中水平：0.05mg/kg；

高水平：0.10mg/kg。

表 4 实验室间不同添加水平的平均回收率的 RSD（%）

农药名称	样品基质	低水平	中水平	高水平
溴氰菊酯	乳粉			
	液态乳			
氰戊菊酯	乳粉			
	液态乳			

氟氰戊菊酯	乳粉
	液态乳
氯氰菊酯	乳粉
	液态乳
氟氯氰菊酯	乳粉
	液态乳
高效氯氟氰菊酯	乳粉
	液态乳
甲氰菊酯	乳粉
	液态乳
联苯菊酯	乳粉
	液态乳

注：低水平：0.005mg/kg；

中水平：0.05mg/kg；

高水平：0.10mg/kg。

5. 定量检测

试样中各农药残留量以X计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，内标法按照公式（1）计算。

$$X = C_s \times \frac{A}{A_s} \times \frac{C_i}{C_{si}} \times \frac{A_{si}}{A_i} \times \frac{V}{m} \times \frac{1000}{1000} \quad \cdots\cdots（1）$$

式中：

X — 试样中被测物残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

Cs — 基质标准工作溶液中被测物的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

A — 试样溶液中被测物的色谱峰面积；

As — 基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；

Ci — 试样溶液中内标物的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

Csi — 基质标准工作溶液中内标物的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

Asi — 基质标准工作溶液中内标物的色谱峰面积；

Ai — 试样溶液中内标物的色谱峰面积；

V — 样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

m — 试样溶液所代表试样的质量，单位为克（g）。

计算结果应扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留两位有效数字。

六、有关标准性质的措施建议

建议标准实行推荐性标准-团体标准。

七、贯彻标准的措施建议

本标准的实施将为液态乳和乳粉等食品的监督管理带来新的风险监测点，推进牧场和乳品加工厂采用更先进的液态乳和乳粉的质量控制标准，对于液态乳和乳粉当中的拟除虫菊酯类农药残留进行更全面、严格的技术管理规范，使原料液态乳和乳粉的质量得到提升，为市场上的液态乳和乳粉的质量安全控制做出技术保障。

八、预期效益分析

以更简便灵敏度更高的的检测方法带来更准确的检测结果，从而提高企业和检验机构的效率。